

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05282936 A**

(43) Date of publication of application: **29.10.93**

(51) Int. Cl

H01B 13/00

B21F 19/00

H01B 12/04

(21) Application number: **04076520**

(22) Date of filing: **31.03.92**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **MIYAMOTO KATSUYOSHI
KIMURA KEIICHI
HASHIMOTO MISAO**

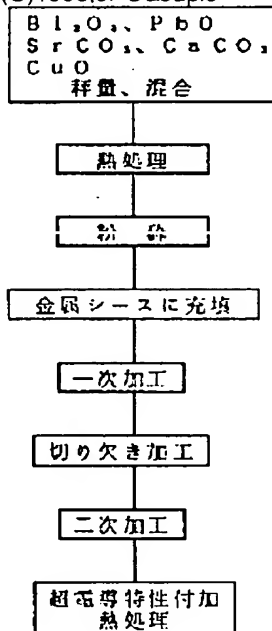
(54) **MANUFACTURE OF OXIDE
SUPERCONDUCTIVE WIRE ROD AND TAPE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of an oxide superconductive wire rod and a tape, by which high critical current density is achieved.

CONSTITUTION: When a long tape and wire rod are manufactured by adding a deformation process through a normal method such as rolling after oxide superconductive powder is filled and sealed in a metal sheath material, a notch or a small hole is provided, which covers a part of the powder filled in penetrating the sheath material in a middle process. By providing the notch or the small hole, the air included when the material powder is filled in the sheath, is removed from the sheath notch part when a deformation process is to be carried out thereafter, and blistering caused by heat treatment after the process is prevented. The notch or the small hole serves as an infiltrating port of oxygen necessary for the heat treatment to achieve superconducting characteristic, and a wire rod or a tape having high critical current density can thus be provided.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-282936

(43) 公開日 平成5年(1993)10月29日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01B 13/00	565	D 8936-5G		
B21F 19/00		G 9264-4E		
H01B 12/04	ZAA	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

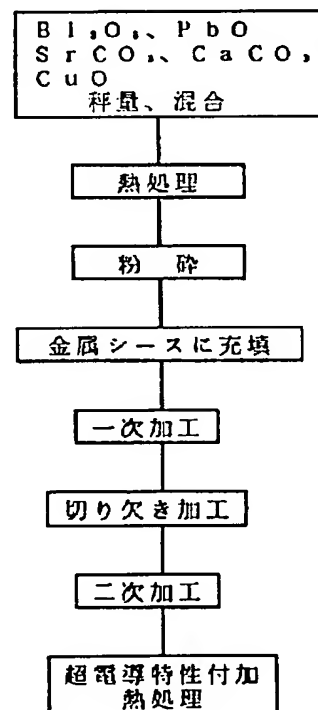
(21) 出願番号	特願平4-76520	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成4年(1992)3月31日	(72) 発明者	宮本 勝良 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72) 発明者	木村 圭一 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72) 発明者	橋本 操 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 矢葺 知之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材・テープの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い臨界電流密度を得ることのできる酸化物超電導線材、テープの製造方法を提供する。

【構成】 金属シース材に酸化物超電導粉末を充填、封入した後、圧延等の通常の方法で変形加工を加えて長尺のテープ、線材を製造するとき、中間工程においてシース材を貫いて充填した粉末に一部かかる切り欠き、小孔を設ける。この切り欠き、小孔を設けることによって、原料粉末をシース内に充填するときに含まれた空気は、その後の変形加工を行うときにシース切り欠き部から除去され、加工後の熱処理時に発生する火膨れを防止する。さらに、この切り欠き、小孔は超電導特性を付与する熱処理において必要な酸素の侵入口となり、高い臨界電流密度を有する線材、テープを得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 テープ状線材の金属基体になるパイプ状基材（シース材）に酸化物超電導体を充填した後、スウェーjing加工、引き抜き加工、および圧延によって酸化物超電導テープを製造するに際し、加工工程の中間にてテープ長手側面に、テープ基材（シース材）を貫きかつ一部超電導体にかかる微小な複数の切り欠きを形成した後、超電導特性付与熱処理を加えたことを特徴とする酸化物超電導テープの製造法。

【請求項2】 線状の金属基体になるパイプ状基体に酸化物超電導体を充填した後、スウェーjing加工、引き抜き加工によって酸化物超電導線材を製造するに際し、加工工程の中間にて線材の周囲に、複数の基材を貫きかつ一部超電導体にかかる微小な穴を設けた後、超電導特性付与熱処理を加えたことを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は高い臨界電流密度を有する酸化物超電導テープ・線材の製造方法に関する。酸化物超電導テープ・線材は高い臨界電流密度を有することにより、コイル状に加工することによって高磁場の発生が容易となり、主に超電導マグネットとして利用される。

【0002】

【従来の技術】 超電導の応用において臨界温度が高いことは大きな利点となっている。特に、液体窒素温度を超えるY系やBi系、Tl系酸化物超電導体の発見は冷媒として液体窒素が使用できることから冷却コストの低減、および資源的に豊富に存在することによるメリットから超電導の利用分野を大きく拡大する可能性を秘めている。

【0003】 しかし、超電導材料の実用化においては、臨界温度とともに重要な要素は使用温度において流せる電流（臨界電流密度）であり、また、製造においてはシース金属が線材、テープの加工後に施される熱処理において、シース内に内在するガスの膨張により、シース材と内部の酸化物超電導体との界面で剥離するとともにシース材を膨張させて、膨らみを生じる。室温に降温後もシース材は膨張した膨れが残る（以後これを火膨れと呼ぶ）。テープ、線材はこの火膨れを生じることなく均質な形状を維持させることである。この両者の改善が実用化には必須となる。臨界電流密度は材料固有の特性ではなく、材料の作製法を検討することによって向上させることが可能である。たとえば、熱処理を高温超電導相の晶出と結晶粒界配向性の二段階に分けて改善を図っている（Japanese Journal of Applied Physics Vol. 28, No. 7, 1989, pp. L1204-L1206）。

【0004】 一方、火膨れは熱処理時の昇温速度をコントロールすることで改善が行われている（第44回、低

温工学・超電導学会予稿集、P. 6）。また、超電導特性を付与する熱処理においては環境中の酸素量を制御することが重要である（第44回、低温工学・超電導学会予稿集、P. 6）。環境の制御を可能にするために片側が開放となるドクターブレイド法（第45回、低温工学・超電導学会予稿集、P. 229）も有効な方法として検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来、シース線材、テープはシース材でシールドされていることから、シース材内外でガス成分の出入りが行い難いため、線材加工時にシース内に残存したガスの放出ができない。これが火膨れの原因になっている。また、最終的な超電導組成にする熱処理において、超電導相の酸素量調整が困難なことが挙げられる。そこで、発明はこの両者の対策を同時に行う酸化物超電導線材、テープの製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、この発明は、あらかじめ原料粉となる各粉末を混合した後、熱処理を施して超電導組成にした粉末を、パイプ状にした金属シース材に充填、加工処理を行う。この加工処理の中間で金属シース材を貫いてシース内の酸化物超電導原料に一部かかる切り込み加工を施し、再び加工を加え、最終的に求める線径、テープ厚きにする線材、テープの製造方法である。

【0007】 図1にしたがって、この発明を詳細に説明する。図では一例として原料をBi-Pb系を用いたときのものである。秤量、混練から熱処理、粉碎、充填、一次加工までは従来から一般的に用いられている方法である。一次加工後にテープ製作の場合はテープの両側面に内封している酸化物超電導材料に一部かかる切り込み加工を施す。切り込み加工を施す前の一次加工の加工率はおよそ90%から98%程度が良好である。加工率が低い場合には加工した切り欠き部から内封した酸化物超電導粉末が次の二次加工時にシース外にはみ出してくる。反対に一次加工の加工率を上げすぎると内部の酸化物超電導体の密度が上昇し過ぎ、内在した空気が粉末粒子間にトラップされ目的の一つとしている内在された空気の除去が困難となる。この理由から切り欠きを施すまでの加工率は上記した加工率が妥当である。

【0008】 切り欠きのピッチは細かい程、内封された空気を取り除くのに有効であり、また、最終の超電導特性付与熱処理において、環境中の酸素が切り欠きを介して原料中に拡散し酸化物超電導体の酸素量調整には有利に働く。しかし、あまり細かすぎるとシース材の強度を低下させるとともに切り欠き加工が煩雑になる。反対にピッチが長すぎると上記した両作用の効果が得られない。したがって切り欠きのピッチは2mmから50mm程度が妥当である。

【0009】テープの場合、切り欠き形状は特に問わな
いが切り欠き加工後、さらにシース材の塑性変形を伴う
加工を施すため、切り欠き部には応力集中が生じ、これ
によるテープの破壊を避けるためにはUノッチが有効で
ある。しかし、一般的にシース材は銀等の加工性の良い
金属を用いているスリット状でも、三角形状でも問題は
ない。この切り欠きの加工法は切削加工でも、ロールに
加工を施し、これによる押しつけ加工、あるいはせん断
加工による方法でも目的とする切り欠きが加工されれば
よい。その切り欠き幅は大きすぎると二次加工中に原料
粉がシース外に押し出される。最小の場合、本質的には
10 ガスの分子が通過できればよいことになる。したがっ
て、幅は1mm以下がよい。線材についてもテープと同様
な目的で1mm以下の小径加工を行う。

【0010】

【作用】酸化物超電導材料の線材、テープ化において、
原料粉の初期充填密度が低い場合、金属シース内には充
填時に混入した空気が残存する。このうち変形加工時に
シース材の両端部からいくらかは抜けるが、完全には除
去することができない。残存した空気に含まれている酸
20 素は超電導相生成反応熱処理において消費されるため問
題にはならないが、残存した空気の大部分は窒素が占め
て金属シース内に残存する。この残存した窒素が再加熱
時の火膨れの原因になっている。内在したガスはシース
材に切り欠き、小孔を付けることにより変形加工時に除
去することが可能である。

【0011】さらに、この切り欠き、小孔を設けること
により超電導特性付与熱処理時に環境中の酸素がシース
材に遮断されることなく切り欠きを介して拡散すること
によって原料粉中に侵入し、超電導相を晶出し超電導特
30 性を向上させている。

【0012】

【実施例】

【実施例1】原料として $\text{Bi}_{1.8}\text{O}_3$ 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の各酸化物粉末を用いてモル比
で $\text{Bi}_{1.8} - \text{Pb}_{0.2} - \text{Sr}_{2.0} - \text{Ca}_{2.0} - \text{Cu}_{3.0}$
になるように秤量、混練後、酸素分圧約50mmHgの雰囲気
中で $840^\circ\text{C} \cdot 60$ 時間の熱処理を施し、超電導相を
晶出させる。これを粉砕して酸化物超電導粉末を合成し

た。

【0013】合成した粉末を一端が閉じられている外径
8mmφ、内径5mmφのAgパイプに充填する。他端は線
材・テープへの加工時に充填粉末がパイプ内から放出し
ないように封をする。このときに密閉すると内在した空
気が加工時に放出されないもので一部分は開放状態にす
る。

【0014】このパイプは通常の線材加工と同様にスウ
ェージングマシンによって加工し、外径約2.5mmφ
にした。ここから圧延によって板厚0.5mmのテープに
加工。この状態でテープの両側面にピッチ10mmでスリ
ット状の切り欠きを切削加工によって入れた。このとき
の切り欠き加工した様子を図2(a)に示す。その後テ
ープは引続き圧延を行い今回の目標板厚0.15mmに仕
上げた。

【0015】目標厚さに仕上げたテープは $840^\circ\text{C} \cdot 240$ 時間の最終の熱処理を行い、超電導特性を付与させ
た。このときスリットを入れたテープには火膨れは生じ
なかった。同一加工条件で作製した切り欠き加工のない
20 テープでは最終の熱処理時に火膨れが生じ、0.15mm
厚みのテープが1.3mm厚みまで膨らんだ。

【0016】【実施例2】上記したテープの製造と同様
に、スウェージングによって外径0.5mmφにした線材
に外周から中心部方向に、図2(b)に示す如く、内部
の酸化物粉末に一部架かる深さの小孔を多数加工した
後、線引き加工によって外径0.2mm径の線材に加工し
た。小孔加工を施した線材は最終の熱処理時においても
火膨れは生じなかった。

【0017】

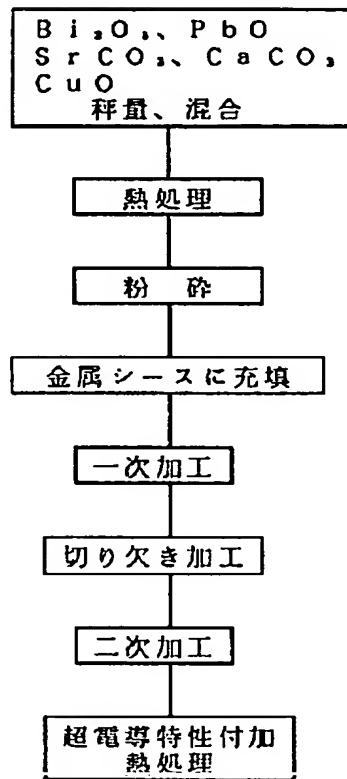
【発明の効果】この発明によれば酸化物超電導線材・テ
ープの熱処理における火膨れが防止できるとともに、酸
化物超電導相の晶出量が多くなる。この結果、酸化物超
電導線材・テープに流せる電流が従来法と比較して大き
いものを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の工程を示すフローチャートである。

【図2】(a)、(b)は切り欠き加工、小孔加工した
テープ、線材の外観図である。

【図 1】



【図 2】

